BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS BASISCHER ZINKSALZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ERLANGEN,

VORGELEGT VON

RUDOLF MOLL

AUS

MÜNDER AM DEISTER.

HANNOVER, 1892.

DRUCK VON TH. SCHÄFER.

SEINEM LIEBEN VATER

FABRIKBESITZER EDUARD MOLL

IN

MÜNDER AM DEISTER

IN INNIGER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0099

Beiträge

zur

Kenntniss basischer Zinksalze.

In der chemischen Litteratur finden wir eine grosse Anzahl Arbeiten über basische Salze der Schwermetalle, und besonders ist es das Zink, welches die mannigfachsten Verbindungen dieser Art bildet; beschreibt doch H. Rose in seiner Arbeit: „Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen;“ (Poppendorff's Annalen der Physik und Chemie B. 85), allein 32 verschiedene durch Fällung von schwefelsaurem Zinkoxyd mittelst kohlensaurer Alkalien erhaltene basisch kohlensaure Salze.

Hieraus ergiebt sich wohl von selbst, dass die vorliegende Arbeit weniger Neues und bisher Unbekanntes bringt, als vielmehr weitere Beiträge zur Klärung der hier vorliegenden vielfach sehr auseinander gehenden Thatsachen liefern soll. Die von mir angestellten Versuche erstreckten sich auf Herstellung basisch kohlensaurer, schwefelsaurer und salpetersaurer Zinksalze.

Die basischen Zinkcarbonate.

Schon in der Natur kommt ein basisches Zinkcarbonat, die Zinkblüthe, vor, welche nach Smithson*) drittel kohlensaures Zinkoxyd = $Zn\,CO_3$, $2\,Zn\,(OH)_2\,H_2O$ ist.

*) Journal de Pharm. et Chim. III. Ser. XI. pag. 329—333.

Eine ähnliche Verbindung erhielt Woehler*) aus einer Auflösung von Zinkoxyd in Natronlauge beim Stehen an der Luft, wobei sie sich in Folge der Anziehung von Kohlensäure in kleinen glänzenden Krystallen abschied. Schindler**) erhielt halbkohlensaures Zinkoxyd ($Zn\,CO_3\,Zn(OH)_2$, H_2O) durch kaltes Niederschlagen von neutraler schwefelsaurer Zinkauflösung mit anderthalb kohlensaurem Kali nach Atomverhältnissen (auch schon von Boussingault angegeben); ferner dreiachtel kohlensaures Zinkoxyd ($3\,Zn\,CO_3$, $5\,Zn\,(OH)_2$, H_2O) durch Fällung einer neutralen Zinkauflösung mit einfach kohlensaurer Natron- oder Kalilösung nach Atomverhältnissen oder mit kleinem Ueberschuss des letzteren in der Siedhitze, und nachdem so lange gekocht war, bis die Fällung beendigt war. Berzelius***) sieht es als eine Verbindung von 3 Atomen des oben angeführten halbkohlensauren Zinkoxyds mit 1 Atom Zinkoxydhydrat und Krystallwasser an, während Schindler es viel wahrscheinlicher findet, dass es aus 1 Atom $^1/_4$ kohlensauren und 1 Atome $^1/_8$ kohlensauren Zinkoxyd bestehe, welche beide nach seinen Versuchen erhalten werden, wenn man die entsprechenden basisch schwefelsauren Salze mit kohlensaurem Kali zersetzt; diese basischen Salze sind dann $4\,Zn\,O,CO_2$, $2\,H_2O$ und $8\,Zn\,O,\,CO_2,\,2H_2O$. Dies ist offenbar verrechnet, und müsste $4\,Zn\,O+2\,(2\,Zn\,O,\,CO_2)$ sein, um 3 Atome Kohlensäure und 8 Atome Zinkoxyd zu erhalten. Schindler giebt ferner an, dass zweifach kohlensaure Salze aus einer verdünnten Lösung von schwefelsauren Zinkoxyd ein kohlensaures Zinkoxyd niederschlagen, welches nach dem Glühen nur 63% Zn O hinterlässt und folglich das neutrale Salz sein muss. Wackenroder und Berzelius†) finden 73% und 74% Rückstand und kommen so ersterer zu $Zn\,CO_3$, $2\,Zn\,(OH)_2$, $2\,H_2O$, letzterer zu $3\,Zn\,CO_3$, $5\,Zn\,(OH)_2$, H_2O. Berzelius

*) Popp Ann. 28, 615.
**) Phar. Centralbl. 1832, I, 166.
***) Berzelius Jahrbuch 12, 150.
†) Berzelius Jahresbericht, 15, 180.

wiederholte dann den Versuch und fand für das bei 100° getrocknete Salz die Zusammensetzung 2 Zn CO_3, 3 Zn $(OH)_2$.

Schindler*) erhielt ferner durch Fällung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd (1:4) mit kohlensauren Kali ein kohlensaures Zinksalz 3 Zn CO_3, Zn $(OH)_2$ was Berzelius aber sehr bezweifelt.

Mohr**) erhielt die Verbindung 2 Zn CO_3, 3 Zn $(OH)_2$, indem er zur klaren filtrirten Lösung von 1 Th. kohlensauren Natron und 6 Th. Wasser in einer Porzellanschale in der Siedhitze langsam unter Umrühren die filtrirte Zinksalzlösung hinzufügte, bis die Flüssigkeiten noch schwach alkalische Reaktion zeigte, den Niederschlag nochmals mit Wasser auskochte, auswusch und trocknete.

Lefort***) erhielt aus kochenden Lösungen gleicher Aequivalente Zinksalz und kohlensauren Natrons constant die Verbindung 3 Zn CO_3, 5 Zn $(OH)_2$, H_2O. Wird das Salz vollständig getrocknet und dann erhitzt, so fängt dasselbe bei 110°—140° an, Wasser abzugeben und entwickelt erst bei 300° Kohlensäure. Mischt man kochende Lösungen von doppeltkohlensauren Kali oder Natron mit einem löslichen Zinksalze, so erhält man auch auf diese Weise das vorhergehende Salz 3 Zn CO_3, 5 Zn $(OH)_2$, H_2O.

Wendet man kalte Lösungen an, so entsteht nach und nach unter Entwicklung von Kohlensäure ein weisser Niederschlag, welcher gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet die Formel Zn CO_3, 2 Zn $(OH)_2$, 4 H_2O hat. Bei 100° fängt dasselbe an, sein Wasser und erst bei 260° seine Kohlensäure abzugeben.

Eine ausführliche Arbeit liegt von H. Rose†) vor. Derselbe erhielt bei Anwendung concentrirter Lösungen gleicher Atomgewichte kohlensauren Natrons und schwefelsauren Zinkoxyds

---

*) Pharm. Centralbl. 1834. No. 59. S. 938.

**) Archiv der Pharmacie (2) B. 65, 136.

***) Pharm. Centralbl. für 1847, 446.

†) Popp. Ann. 85, 107.

in der Kälte vorzugsweise die Verbindung $2\,Zn\,CO_3, 3\,Zn\,(OH)_2, H_2O$, welche auch bei 60° getrocknet diese Zusammensetzung zeigte; bei 100° getrocknet wurde sie zu 4 Zn CO_3, 5 Zn $(OH)_2$, H_2O. Bei Anwendung kalter verdünnter Auflösungen zeigte der Niederschlag nicht ausgewaschen und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung Zn CO_3, 2 Zn $(OH)_2$; ausgewaschen bei 100° getrocknet 4 Zn CO_3, 7 Zn $(OH)_2$, H_2O, bei 160° getrocknet 4 Zn CO_3, 10 Zn $(OH)_2$, H_2O. Der aus kalten sehr verdünnten Lösungen entstandene bei 60° getrocknete Niederschlag war Zn CO_3, 2 Zn $(OH)_2$. Der bei der Vermischung heisser concentrirter Lösungen sich abscheidende Niederschlag war lufttrocken Zn CO_3, 2 Zn $(OH)_2$, 8 H_2O; bei 60° getrocknet 2 Zn CO_3, 4 Zn $(OH)_2$, H_2O; bei 100° getrocknet 2 Zn CO_3, 5 Zn $(OH)_2$, H_2O. Die Anwendung heisser verdünnter Lösungen ergab einen Niederschlag, welcher bei 60° getrocknet 3 Zn CO_3, 7 Zn $(OH)_2$, 3 H_2O war, bei 100° getrocknet 1 H_2O weniger enthielt. Der bei Vermischung heisser sehr verdünnter Lösungen sich bildende Niederschlag war endlich bei 60° getrocknet einmal Zn CO_3, 2 Zn $(OH)_2$, H_2O ein andermal 3 Zn CO_3, 6 Zn $(OH)_2$, H_2O; bei 100° getrocknet ergab er letztere Zusammensetzung, bei 150° getrocknet war er 4 Zn CO_3, 9 Zn $(OH)_2$, H_2O.

Als ein Ueberschuss von kohlensauren Natron angewendet wurde, ergab sich folgende Zusammensetzung des Niederschlags: Bei kalter Fällung und Trocknen auf Fliesspapier: 4 Zn CO_3, 7 Zn $(OH)_2$, 71 H_2O; ebenso über Schwefelsäure getrocknet 5 Zn CO_3. 9 Zn $(OH)_2$, 4 H_2O, kalt gefällt bei 100° getrocknet 5 Zn CO_3, 9 Zn $(OH)_2$. Etwas warm gefällt bei 100° getrocknet 3 Zn CO_3, 5 Zn $(OH)_2$. Etwas warm gefällt, bei 100° getrocknet (wiederholt gefundenes Resultat im Grossen) Zn CO_3, Zn $(OH)_2$.

Durch Vermischen gleicher Atomgewichte von schwefelsauren Zinkoxyd und zweifach kohlensauren Natron kalt gefällte nicht ausgewaschene, lufttrockene Niederschlag war 12 Zn CO_3, 3 Zn $(OH)_2$, 5 H_2O, bei 100° getrocknet $4\,Zn\,CO_3$, Zn $(OH)_2$. Bei Ueberschuss von zweifach kohlensauren Natron

und Fällung in der Kälte wurde zweimal ein Niederschlag bei 100° getrocknet 4 Zn CO_3, 5 Zn $(OH)_2$, H_2O erhalten. Bei einer Bereitung im Grossen, wo mit einem Ueberschuss von zweifach kohlensauren Alkali etwas warm gefällt wurde, zeigte der Niederschlag die Zusammensetzung 2 Zn CO_3, Zn $(OH)_2$. Bei Anwendung von überschüssigen zweifach kohlensauren Kali und kalter Fällung zeigte der nicht ausgewaschene zwischen Fliesspapier getrocknete Niederschlag die Zusammensetzung 2 Zn CO_3, 3 H_2O, der ausgewaschene lufttrockene 4 Zn CO_3, 5 H_2O; bei 100° getrocknet 4 Zn CO_3, H_2O; bei 200° getrocknet 5 Zn CO_3, H_2O. Hier ist also neutrales wasserhaltiges Salz erhalten, welches im Gegensatz zu den basischen Salzen die Kohlensäure sehr festhält und bei höherer Temperatur nur immer mehr Wasser entlässt. Auch das natürliche neutrale kohlensaure Zinkoxyd behält bei 200° seine Kohlensäure, die es bei 300° langsam verliert.

Bei meinen Versuchen wurde in erster Linie Rücksicht genommen auf die Fällungen von neutralen Zinksulfat mittelst einfach kohlensauren Natrons in der Kälte und in der Siedhitze. Zuerst wurden 100 ccm 6 % Zinksulfatlösung mit einem Ueberschuss von gelösten Natriumcarbonat in der Kälte gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der ausgewaschene Niederschlag wurde im Trockenschrank getrocknet, ohne dass jedoch die Temperatur genau controllirt wurde, hierauf gepulvert und der Analyse unterworfen. Zur Zinkoxydbestimmung wurde eine abgewogene Substanz mit Natriumcarbonat kochend gefällt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt. Die Kohlensäurebestimmung geschah mittelst des Bunsen'schen Apparats aus dem Gewichtsverlust. Das Wasser wurde nur aus der Differenz bestimmt:

0,5752 Substanz ergaben:
0,4121 gr = 71,64 % Zn O.
0,2575 gr Substanz ergaben:
0,0448 gr = 17,4 % CO_2.
0,1813 gr Substanz ergaben:
0,0311 gr = 17,15 % CO_2.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$4\ Zn\ CO_3,\ 5\ Zn\ (OH)_2,\ H_2O.$

Berechnet:	Gefunden:
$Zn\ O = 72{,}25\ \%$	$71{,}64\ \%$
$CO_2 = 17{,}05\ \%$	$17{,}4\ \%$ u. $17{,}15\ \%$
$H_2O = 10{,}70\ \%$	—

Ein ähnliches Salz stellte H. Rose mittelst Natriumbicarbonat dar, indem er 12 Quentchen Zinksulfat in 3 Th. Wasser und 12 des Natriumbicarbonats in 12 Th. Wasser kalt mit einander vermischte, stark mit Wasser verdünnte, um den Niederschlag zur Abscheidung zu bringen, kalt auswusch und bei 100° trocknete.

Er erhielt so:

$71{,}88\ \%\ Zn\ O;\ 17{,}77\ \%\ CO_2;\ 10{,}38\ \%\ H_2O.$

Hierauf wurden 100 ccm 6 % Zinksulfatlösung mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat kochend gefällt. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

0,4663 gr Substanz ergaben:
0,3250 gr = 69,7 % Zn O.
0,2337 gr Substanz ergaben:
0,0372 gr = 15,92 % CO_2.
0,1093 gr Substanz ergaben:
0,0165 gr = 15,1 % CO_2.

Hiernach berechnet sich die Formel

$2\ Zn\ CO_3,\ 3\ Zn\ (OH)_3,\ 2\ H_2O.$

Berechnet:	Gefunden:
$Zn\ O = 69{,}47\ \%$	$69{,}7\ \%$
$CO_2 = 15{,}09\ \%$	$15{,}92\ \%$ u. $15.1\ \%$
$H_2O = 15{,}44\ \%$	nicht bestimmt.

Ein ähnliches Salz fand H. Rose mit einem Mindergehalt von 1 Molecül Wasser, als er gleiche Atomgewichte von schwefelsauren Zinkoxyd und zweifach kohlensauren Natron in der Kälte vermischte und den Niederschlag unter der Luftpumpe trocknete.

Jetzt untersuchte ich, ob jederzeit einheitliche Verbindungen

entständen, einerlei ob nur etwas Natriumcarbonat oder ob ein Ueberschuss zur Zinkvitriollösung hinzugefügt würden. Zu diesem Zwecke stellte ich mir eine 10 % Zinkvitriollösung und eine 4 % Lösung von wasserfreien Natriumcarbonat dar und fällte das Zinkcarbonat in 3 Fractionen

a) 100 ccm 10 % Zinksulfatlösung wurden in der Kälte mit 40 ccm 4 % Natriumcarbonatlösung versetzt, abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Zum

b) Filtrate wurden wiederum 40 ccm Natriumcarbonatlösung zugesetzt, abfiltrirt und ausgewaschen. Zu dem jetzt erhaltenen

c) Filtrate wurde ein Ueberschuss von Natriumcarbonat hinzugefügt, abfiltrirt und ausgewaschen. Die drei Niederschläge, die mit No. I, II und III bezeichnet sein mögen, wurden auf einem porösen Thonteller an der Luft getrocknet und und dann analysirt. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz in einem Schiffchen im Verbrennungsofen erhitzt wurde.

Das Wasser wurde in einer Chorcalciumröhre, die Kohlensäure in einem Liebig'schen Kaliapparat aufgefangen. Aus der Gewichtsabnahme des Schiffchens ergab sich die Menge des Zinkoxyds.

No. I. 0,2623 gr Substanz ergaben:
0,1819 gr = 69,34 % Zn O;
0,0395 gr = 15,06 % CO_2 und
0,0394 gr = 15,02 % H_2O.

No. II. 0,2626 gr Substanz ergaben:
0,1818 gr = 69,23 % Zn O;
0,0374 gr = 14,25 % CO_2 und
0,0414 gr = 15,77 % H_2O.

No. III. 0,1597 gr Substanz ergaben:
0,1124 gr = 70,38 % Zn O;
0,0237 gr = 14,84 % CO_2 und
0,0254 gr = 15,85 % H_2O.
0,4170 gr Substanz ergaben:

0,0677 gr = 16,02 % CO_2 und
0,0671 gr = 16,01 % H_2O.

Die 3 Salze scheinen hiernach ziemlich gleich zusammengesetzt zu sein und möchte ich dafür die Formel annehmen:

$$2\ Zn\ CO_3,\ 3\ Zn\ (OH)_2,\ 2\ H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:		
Zn O = 69,47 %	I = 69,34 %	II = 69,23 %	III = 70,38 %
CO_2 = 15,09 %	I = 15,06 %	II = 14,25 %	III = 14,84 %
			III = 16,02 %
H_2O = 15,44 %	I = 15,02 %	II = 15,77 %	III = 15,85 %
			III = 16,01 %

Es würde hiernach mit dem durch Ueberschuss von Natriumcarbonat in der Siedhitze gefällten und bei höherer Temperatur getrockneten Carbonate übereinstimmen.

Ebenso stimmt das Salz No. III mit dem oben durch Ueberschuss von Natriumcarbonat in der Kälte erhaltenen Salze,

$$4\ Zn\ CO_3,\ 5\ Zn\ (OH)_2\ H_2O,$$

ziemlich überein, wenn man annimmt, dass durch das Trocknen bei höherer Temperatur etwas Wasser fortgegangen ist, zumal auch der Kohlensäuregehalt ziemlich übereinstimmt.

Während bei der Einwirkung von Natriumcarbonat auf Zinksulfat in der Kälte ziemlich gleich zusammengesetzte Körper entstehen, treten bei heisser Fällung je nach der Dauer des Erhitzens die verschiedenartigsten Verbindungen auf, so dass es sehr schwer hält, denselben Versuch mit demselben Erfolge zu wiederholen. Im allgemeinen findet man bei heiss gefällten Salzen mehr Wasser als Kohlensäure.

H. Rose schreibt hierzu:

„Je mehr bei der Fällung des kohlensauren Zinkoxyds das Wasser als chemische Masse einwirkt, desto mehr wird durch dasselbe Kohlensäure ausgetrieben, und die Menge der sich ausscheidenden gasförmigen Säure wird noch bedeutender, wenn bei der Fällung eine erhöhte Temperatur angewendet wird, wodurch nicht nur jede chemische Einwirkung begünstigt, sondern wodurch die ausgeschiedene Kohlensäure verjagt wird,

welche sonst in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, und durch deren Gegenwart verhindert werden kann, dass neue Mengen derselben durch den Einfluss des Wassers sich ausscheiden."

a) Bei meinen Versuchen wurden nun zunächst 300 ccm 10 % Zinksulfatlösung in einem Becherglase zum Kochen erhitzt. Hierauf wurden allmählich 60 ccm 8 % Natriumcarbonatlösung (ebenfalls kochend) zugesetzt, wobei eine stürmische Gasentwicklung eintrat. Es wurde so lange gekocht, bis die Gasentwicklung aufhörte, dann heiss filtrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Das Trocknen geschah zuerst an der Luft auf einem Thonteller, nachher unter dem Exsiccator über Schwefelsäure.

b) Das Filtrat wurde wiederum zum Kochen erhitzt, und in derselben Weise wie oben 60 ccm 8 % Natriumcarbonatlösung hinzugefügt. Der Niederschlag wurde ebenso wie der erste behandelt.

c) Das Filtrat hiervon wurde jetzt kochend mit einem Ueberschusse von Natriumcarbonat versetzt und wie oben weiter behandelt. Bezeichnen wir die 3 Niederschläge mit No. I, II und III.

No. I 0,3411 gr Substanz ergaben nach dem Glühen
0,2162 gr Rückstand = 63,38 % Zn O.
1,3097 gr Substanz ergaben im Kolbe'schen
Apparat: 0,0530 gr = 4,05 % CO_2.
0,9922 gr Substanz ergaben:
0,0343 gr = 3,46 % CO_2.
0,4614 gr Substanz ergaben:
0,0160 gr = 3,47 % CO_2.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$Zn\,CO_3,\ 9\,Zn\,(OH)_2,\ 15\,H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
Zn O = 62,99 %	63,38 %
CO_2 = 3,46 %	4,05 %; 3,46 %; 3,47 %.
H_2O = 33,55 %.	—

No. II 0,3718 gr Substanz ergaben:
0,2320 gr = 62,4 % Zn O.

1,1044 gr Substanz ergaben:
0,0826 gr = 7,48 % CO_2.
1,0795 gr Substanz ergaben:
0,0906 gr = 8,39 % CO_2

In eine Formel berechnet:

= 2 $ZnCO_3$, 7 $Zn(OH)_2$, 12 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
Zn O = 62,9 %	62,4 %
CO_2 = 7,59 %	7,48 % u. 8,39 %.
H_2O = 29,51 %	—

No. III 0,2320 gr Substanz ergaben:
0,1672 gr = 72,07 % Zn O.
0,3194 gr Substanz ergaben:
0,0355 gr = 11,11 % CO_2.
0,3516 gr Substauz ergaben:
0,0443 gr = 12,6 % CO_2.
1,0461 gr Substanz ergaben:
0,1139 gr = 11,65 % CO_2.

Dies entspricht der Formel:

3 $ZnCO_3$, 7 $Zn(OH)_2$, 3 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
Zn O = 72,19 %	72,07 %
CO_2 = 11,76 %	11,11 %; 12,6 %; 11,65 %.
H_2O = 16,05 %	—

H. Rose kam zu demselben Endresultate.

Ferner waren die Resultate bei verschiedenen in ähnlicher Weise angestellten Versuchen nicht ganz gleich; so erhielt ich z. B. einmal ein Salz mit 50,25 % Zn O; 11,10 % CO_2; 37,78 % H_2O, welches also ungefähr der Formel $ZnCO_3$, 2 $Zn(OH)_2$, 8 H_2O (52,03 % Zn O; 9,42 % CO_2; 38,55 % H_2O) entspricht. Doch war die Art, wie dasselbe erhalten wurde, zu unbestimmt, als dass hier Genaueres darüber mitgetheilt werden könnte. H. Rose erhielt dasselbe, indem er gleiche Mengen Zinksulfat und krystallisirten kohlensauren Natrons in 3 Th. Wasser kochend löste, und beide Mischungen mit einander so lange kochte, bis keine Kohlensäure mehr entwich.

Lufttrocken fand er 51,67 % Zn O, 9,50 % CO_2; 38,83 % H_2O, bei 60° getrocknet 73,43 % Zn O; 13,13 % CO_2; 13,44 % H_2O; bei 100° getroknet 74,17 % Zn O; 11,80 % CO_2, 14,13 H_2O. Man sieht aber hieraus, wie dieselben Niederschläge, bei verschiedener Temperatur getrocknet, verschieden zusammengesetzt sind. Bei weiteren Versuchen wurde dann das längere Kochen vermieden, indem die Zinksulfatlösung in einer Porzellanschale erhitzt wurde. Sobald dann die Lösung kochte, wurde die Flamme abgedreht, und die kochende Natriumcarbonatlösung auf einmal hinzugefügt. Das Trocknen der Niederschläge geschah im Trockenschranke bei 70°. Es wurden gelöst 10 Th. neutrales Zinksulfat in 100 Th. Wasser und 3,7 Th. wasserfreies Natriumcarbonat in 100 Th. Wasser.

Zuerst wurden auf diese Weise 100 ccm Zinksulfatlösung mit 100 ccm Natriumcarbonatlösung versetzt.

0,3476 gr Substanz ergaben:
0,2358 gr = 67,98 % Zn O.
0,4758 gr Substanz ergaben:
0,0545 gr = 11,45 % CO_2.
0,3372 gr Substanz ergaben:
0,0393 gr = 11,65 % CO_2.

Dies entspricht der Formel:

$$4\ Zn\ CO_3,\ 9\ Zu\ (OH)_2,\ 8\ H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
Zn O = 68,6 %	67,98 %
CO_2 = 11,47 %	11,45 % u. 11,65 %.
H_2O = 19,93 %	—

Hierauf wurden 200 ccm Zinksulfatlösung mit 100 ccm Natriumcarbonatlösung in der oben angegebenen Weise versetzt.

0,5520 gr Substanz ergaben:
0,3752 gr = 67,97 Zn O.
0,5622 gr Substanz ergaben:
0,0535 gr = 9,51 % CO_2.
0,6468 gr Substanz ergaben:
0,0610 gr = 9,43 % CO_2.

Diesen Resultaten entspricht fast genau die Formel: $Zn\,CO_3$, $3\,Zn\,(OH)_2$, $3\,H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
$Zn\,CO_3 = 68{,}07\,\%$	$67{,}97\,\%$
$CO_2 = 9{,}24\,\%$	$9{,}43\,\%$ und $9{,}51\,\%$
$H_2O = 22{,}69\,\%$	—

Vergleicht man diese Versuche mit den früher angestellten, so fällt besonders der höhere Kohlensäuregehalt auf, ein Beweis, dass beim längeren Kochen das Wasser Kohlensäure austreibt.

Schliesslich wurden noch Versuche angestellt, auf welche Weise freie Kohlensäure auf eine Lösung von Zinksulfat in Kalilauge einwirken kann. Zu dem Zwecke wurde Zinksulfatlösung mit kohlensäurefreier Kalilauge versetzt, digerirt und dann abfiltrirt. In diese Lösung wurde sowohl in der Kälte wie in der Siedhitze Kohlensäure eingeleitet, jedoch nach mehreren Stunden zeigte sich noch keine Abscheidung. Ich setzte deshalb noch Zinksulfatlösung hinzu und leitete wiederum längere Zeit hindurch Kohlensäure ein.

In der Kälte hatte Kohlensäure nicht eingewirkt; denn der Niederschlag zeigte, mit Salzsäure zersetzt, auf Kalkwasser keinerlei Einwirkung.

0,3535 gr Substanz ergaben
0,3375 gr = 95,44 % Zn O.

Dagegen hatte die Kohlensäure auf die kochende Masse ziemlich stark eingewirkt.

0,2621 gr Substanz ergaben
0,1888 gr = 72,03 % Zn O.
0,4172 gr Substanz ergaben
0,0677 gr = 16,22 % CO_2.
0,2958 gr Substanz ergaben
0,0439 gr = 14,86 % CO_2.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$3\,Zn\,CO_3$, $5\,Zn\,(OH)_2$, H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
Zn O = 72,16 %	72,03 %
CO_2 = 15,81 %	16,22 % und 14,86 %
H_2O = 12,03 %	—

Lefort erhielt dieses nämliche Salz aus den kochenden Lösungen gleicher Molecüle Zinksulfat und Natrium carbonat. Lässt man längere Zeit Kohlensäure auf eine Lösung von Zinksulfat in Natron oder Kalilauge einwirken, so scheint sich wirklich auch in der Kälte ein basisches Zinkcarbonat zu bilden; denn Wöhler liess eine solche Lösung längere Zeit an der Luft stehen und erhielt auf diese Weise kleine, glänzende, in Wasser ganz unlösliche Krystalle, deren Zusammensetzung ähnlich der Zinkblüthe ($ZnCO_3$, 2 $Zn(OH)_2$, H_2O war. Nach Kane erhält man hierbei kohlensaures Zink-Kalium (K_2CO_3, $ZnCO_3$, 2 H_2O) als weisses Pulver, welches beim gelinden Erhitzen die basische Verbindung 3 K_2CO_3, 3 $ZnCO_3$ hinterlassen soll, der dann Wasser 2 Molecüle kohlensaures Kalium entzieht, so dass K_2CO_3, 3 $ZnCO_3$ zurückbleibt.

Jedenfalls zeigen die von mir angestellten Versuche wiederum, wie mannigfaltig die Niederschläge zusammengesetzt sein können, die durch kohlensaures Alkali aus Zinksulfatlösungen erhalten werden, und wie die kleinste Aenderung in der Darstellung sofort ein anderes Salz liefert. Als ich z. B. beim Waschen eines in der Kälte erhaltenen Niederschlages heisses Wasser verwandte, trat auf dem Filter eine starke Kohlensäureentwicklung ein. Trocknet man bei verschiedenen Temperaturen, so entstehen ganz verschiedene Salze; ja schon bei gewöhnlicher Temperatur treibt das Wasser in noch feuchtem Zustande des Niederschlags fortwährend geringe Mengen Kohlensäure aus, so dass die Zusammensetzung derselben eine andere ist, im noch feuchten Zustande nach dem Auswaschen als nach dem Trocknen.

Resultate:

Fassen wir die gefundenen Resultate nochmals zusammen: Neutrales Zinksulfat mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat

in der Kälte gefällt und bei 100—110° getrocknet, ergab das Salz 4 Zn CO_3, 5 Zn $(OH)_2$, H_2O. Derselbe Versuch in der Siedhitze ein Salz der Zusammensetzung 2 Zn CO_3, 3 Zn $(OH)_2$, 2 H_2O. Zinksulfat in 3 Fractionen mittelst Natriumcarbonat gefällt, in der Kälte stets 2 Zn CO_3, 3 Zn $(OH)_2$, 2 H_2O; dagegen in der Siedhitze

I = Zn CO_3, 9 Zn $(OH)_2$, 15 H_2O.
II = 2 Zn CO_3, 7 Zn $(OH)_2$, 12 H_2O.
III = 3 Zn CO_3, 7 Zn $(OH)_2$, 3 H_2O.

Gleiche Molecüle Zinksulfat und Natriumcarbonat kochend zusammengebracht unter der Vermeidung des längeren Erhitzens und bei 70° getrocknet ergaben das Salz 4 Zn CO_3, 9 Zn $(OH)_2$, 8 H_2O.

Zwei Molecüle Zinksulfat mit einem Molecül Natriumcarbonat in derselben Weise gefällt, ergaben das Salz Zn CO_3, 3 Zn $(OH)_2$, 3 H_2O.

Zinksulfat in Kalilauge gelöst und Kohlensäure in der Siedhitze eingeleitet = 3 Zn CO_3, 5 Zn $(OH)_2$,H_2O; in der Kälte zeigte sich keinerlei Einwirkung der Kohlensäure.

Die basischen Zinksulfate.

Schindler*) fand, dass das neutrale Zinksulfat (Zn SO_4, 7 H_2O) nicht wasserfrei erhalten werden kann, dass vielmehr mit dem letzten Molecül Wasser auch ein Theil Schwefelsäure verflüchtigt wird. Derselbe stellte dann verschiedene basische Zinksulfate dar.

Halbschwefelsaures Zinkoxyd (2 Zn O,SO_3) erhält man nach ihm, wenn man von einem Molecül Zinksalz frisch gefälltes Zinkoxydhydrat mit einem Molecül einer concentrirten Zinkvitriollösung zusammenbringt; auch wenn eine concentrirte Auflösung lange mit metallischem Zink oder dessen Oxyd in Berührung gelassen wird; oder, doch nicht rein, wenn die Hälfte der Säure durch reines Alkali gesättigt wird. Es ist

*) Geigers Magazin der Pharm. 1830. 31, 179.

nicht krystallisirbar und leicht zersetzlich sowohl durch starkes Kochen, wie auch durch Wasserverdünnung und durch sehr langsames sich selbst überlassenes Verdunsten. In jedem von diesen drei Fällen wird eine andere Verbindung erzeugt.

Vierfach basisches schwefelsaures Zinkoxyd ($4\,Zn\,O,\,SO_3,\,10\,H_2O$) erhält man, wenn man die halbschwefelsaure Salzlösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem Glase mit enger Oeffnung sehr langsam verdunsten, oder wenn man schwefelsaures Zinkoxyd mit einem grossen Ueberschuss von Zinkoxyd sehr lange in Berührung lässt, als leichte, biegsame, durchsichtige, lange Nadeln, die sich vergrössert als rectanguläre Prismen mit dem Zinkvitriol ganz ähnlichen Zuschärfungen der Endflächen zu erkennen geben. Sie halten sich in trockner und feuchter Luft unverändert; doch in höherer Wärme werden sie undurchsichtig und einer Hitze von 80—100° R ausgesetzt, verlieren sie 24,7 % Wasser, ohne zu schmelzen und zu zerfallen. Diese 24,7 % Wasser entsprechen genau 8 Atomen, es blieb demnach ein zweiatomiges Hydrat. Wird Zinkoxyd mit der zweifach basischen oder neutralen Salzlösung gekocht, so schiesst nach dem Erkalten ein Salz an, in kleinen, sechsseitig geschobenen Blättchen von starkem Glanze und fast undurchsichtig; je kleiner die Blättchen sind, desto näher kommt der Glanz dem des Silbers. Während dieses Salz früher als drittelschwefelsaures Salz angegeben wurde, ist es, nach Schindler, ebenfalls vierfach basisches Sulfat, doch mit weniger Wasser und entspricht genau dem durch Erhitzen entwässerten Salze $4\,Zn\,O,SO_3,\,2\,H_2O$. Auch Kühne beschreibt dasselbe Salz.

Athanasesco*) erhielt vierfach basisches Zinksulfat aber mit 7 Molecülen Wasser durch Erhitzen einer 25 % Zinksulfatlösung mit etwas Zinkoxyd auf 160° in schönen sechsseitigen, sehr fettigen Blättchen von grosser Leichtigkeit.

Sechstelsaures Salz erhielt Kane**) beim Uebergiessen von schwefelsaurem Zink-Ammoniak $Zn\,SO_4,\,NH_3$ mit Wasser als weisses Pulver mit 10 Molecülen Wasser $= 6\,Zn\,O,SO_3.\,10\,H_2O$.

*) Comptes rendus 103, 271.
**) Graham-Otto 3, 789.

Achtelsaures Salz erhielt Schindler*) durch Verdünnen einer concentrirten zweifach basischen Zinksulfatlösung mit Wasser als einen sehr leichten und nach dem Trocknen lockeren Niederschlag. Nach demselben erhält man es auch, wenn das neutrale Salz mit Ammoniak unvollkommen ausgefällt wird; aber dann kann es noch, wenn man zu schnell nach dem Fällen filtrirt, freies Zinkoxyd erhalten, und lässt man es andererseits zu lange mit der darüber stehenden Lauge stehen, zugleich viertelsaures Salz. Mit neutralem schwefelsauren Zink geht es ganz in viertelsaures Salz über.

J. Habermann**) erhielt durch Fällen von Zinksulfat mit einer ungenügenden Menge Ammoniak ein Salz 4 Zn O, $3 H_2SO_4$, $2 H_2O$ (?) als weisses unter dem Mikroscope deutlich krystallinisch erscheinendes Pulver.

Erhitzt man eine 3% Zinksulfatlösung anf 200°—250°, so erhält man das basische Sulfat 2 Zn O, SO_3, H_2O in feinen Nadeln.

Um nun zu meinen Versuchen überzugehen, so wurde eine conc. Zinkvitriollösung 4 Tage lang am Rückflusskühler erhitzt, hierauf, da sich kein Niederschlag bildete, etwas Schwefelsäure hinzugefügt, und nochmals längere Zeit (ohne Rückflusskühler) gekocht. Der hierbei gebildete Niederschlag wurde abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft auf einem Thonteller getrocknet.

1. Von dem erhaltenen Niederschlage wurde zunächst nun die Schwefelsäure bestimmt.

0,2636 gr Substanz ergaben:

0,2164 gr Ba S O_4 = 0,0743 gr = 28,19 % S O_3.

0,2108 gr Substanz ergaben:

0.1715 gr Ba S O_4 = 0,058884 gr = 27,94 % S O_3.

Das neutrale Zinkvitriol (Zn S O_4, 7 H_2O) enthält 27,87 % S O_3. Da nun bei Bildung eines basischen Salzes sich vor

*) Mag. der Pharm. 1830. 31, 184.

**) Monatsh. für Chem. 5, 432.

Allem der Schwefelsäuregehalt bedeutend ändert, so kann man wohl annehmen, dass sich das neutrale Salz bei diesem Versuche nicht verändert hat, und deshalb wurde auf die Bestimmung von Zn O u. H_2O verzichtet.

Zinkvitriol wurde, bei 120° getrocknet, in Wasser gelöst. Nach mehreren Monaten krystallisirte ein grosser Krystall aus, der sich aber bei der Untersuchung als neutrales Zinksulfat herausstellte.

0,5670 gr Substanz ergaben:

0,4624 gr Ba SO_4 = 0,1587 gr = 27,98 % SO_3.

2. 21,9602 gr Zinkvitriol wurden zuerst bei 100—110° getrocknet und hierauf ¼ Stunde im Hempelofen geglüht.

Der Rückstand wog 12,1802 gr = 55,47 % der angewandten Substanz. Beim Zusatz von Wasser fand grosse Wärmeentwicklung statt, die Masse zerfiel. In Wasser unlöslich waren 0,2709 gr = 1,24 % der angewandten Substanz. Das in Wasser Gelöste wurde auf 500 ccm aufgefüllt und darin die Schwefelsäure bestimmt.

100 ccm ergaben 2,1989 gr Ba SO_4 = 0,755 gr SO_3. (= X) 5 = 3,775 gr SO_3 in 500 ccm. 100 ccm ergaben 1,5641 gr Zn O = 7,8205 gr in 500 ccm.

Im neutralen Zinksulfat verhält sich Zn O : SO_3 = 81 : 80 mithin etwa wie 1 : 1.

Hier ist aber das Verhältniss etwa 2 : 1, also 2 Zn O, SO_3 mithin halbsaures Salz.

Schindler erhielt halbsaures Salz durch Lösen von Zinkoxyd oder Zinkoxydhydrat in einer concentrirten Lösung von Zinkvitriol bei gewöhnlicher Temperatur.

Von dem in Wasser Unlöslichen wurden 0,2487 gr in HCl haltigem Wasser gelöst und auf 250 ccm aufgefüllt.

50 ccm ergaben 0,0237 gr Ba SO_4 = 0,008137 gr SO_3. 5 = 0,040685 gr = 16,36 % SO_3.

50 ccm ergaben 0,0232 gr Ba SO_4 = 0,007966 gr SO_3. 5 = 0,03983 gr = 16,02 % SO_3.

50 ccm ergaben 0,0347 gr Zn O. 5 = 0,1735 gr = 69,76 % Zn O.

50 ccm ergaben 0,0353 gr Zn O. 5 = 0,1765 gr = 70,97 % Zn O.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$Zn\ SO_4,\ 3\ Zn\ (OH)_2.$$

Berechnet:	Gefunden:
Zn O = 70,74 %	69,76 % u. 70,97 %.
SO_3 = 16,46 %	16,36 % u. 16,02 %.
H_2O = 12,8 %	—

Schindler und Kühne erhielten dasselbe Salz auch durch Glühen von Zinkvitriol. Es erscheint als feine Krystallschuppen, die sich nach dem Trocknen wie Talk anfühlen lassen.

3. 13,6374 gr Zinkvitriol wurden bei 100—110° getrocknet und hierauf ½ Stunde im Hempelofen geglüht. Der Rückstand wog 6,7833 gr = 49,74 % der angewandten Substanz. Hiervon waren in Wasser unlöslich 1,6802 gr = 12,33 %.

Das in Wasser Gelöste wurde auf 500 ccm aufgefüllt und untersucht.

100 ccm ergaben 1,2183 gr Ba SO_4 =
0,4183 gr SO_3. 5 = 2,0915 gr in 500 ccm.
100 ccm ergaben 0,5457 gr Zn O. 5 =
2,7285 gr Zu in 500 ccm.

Hier scheint neutrales Sulfat in Lösung gegangen zu sein. Hiernach untersuchte ich das in Wasser Unlösliche.

0,2963 gr Substanz ergaben:
0,2093 gr = 70,64 % Zn O.
0,1343 gr Substanz ergaben:
0,0949 gr = 70,66 % Zn O.
0,3284 gr Substanz ergaben:
0,1508 gr Ba SO_4 = 0,051777 gr = 15,77 % SO_3.

Durch das längere Glühen hat sich also noch mehr neutrales Salz in viertelsaures umgesetzt.

4. 18,7148 gr neutrales Zinkvitriol wurden bei 100—110° getrocknet und hierauf ¼ Stunde über dem Gebläse geglüht. Der Rückstand wog 7,4884 gr = 40,01 % der angewandten Substanz.

In Wasser unlöslich waren 5,0920 gr = 27,21 %. Das in Wasser Gelöste wurde auf 500 ccm aufgefüllt.

100 ccm ergaben 0,9149 gr Ba SO_4 =
0,31412 gr SO_3. 5 = 1,5705 gr in 500 ccm.

100 ccm = 0,3218 gr Zn O. 5 =
1,6090 gr Zn O in 500 ccm.

Es ist neutrales Sulfat in Lösung gegangen.

Die Untersuchung des in Wasser Ungelösten ergab:

0,5492 gr Substanz ergaben:
0,2031 Ba SO_4 = 0,069734 gr = 12,7 % SO_3.
0,2700 gr Substanz ergaben:
0,0968 gr Ba SO_4 = 0,033236 gr = 12,31 % SO_3.
0,4116 gr Substanz ergaben:
0,2944 gr = 71,53 % Zn O.

Dieses Salz hat also die Zusammensetzung:

Zn SO_4, 5 Zn $(OH)_2$, H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
Zn O = 72,1 %	71,53 %
SO_3 = 11,87 %	12,7 % u. 12,31 %.
H_2O = 16,03 %.	—

Kane erhielt dies sechstelsaure Sulfat, indem er schwefelsaures Zinkoxydammoniak Zn SO_4, NH_3 mit Wasser übergoss, weisses Pulver mit 10 Molecülen H_2O.

Wenn wir die Resultate dieser Versuche betrachten, so muss die Regelmässigkeit aufffallen, mit der das Zinksulfat beim Erhitzen seine Schwefelsäure verliert. Nach $^1/_4$stündigem Erhitzen im Hempelofen wurde halbsaures Salz (2 Zn O, SO_3) erhalten, welches in Lösung ging und eine geringe Menge ungelöst bleibendes, viertelsaures Salz (4 Zn O, SO_3), das sich bei längerem Glühen in immer grösseren Mengen bildete. Als dann noch stärker vor dem Gebläse geglüht wurde, resultirte sechstelsaures Salz 6 Zn O, SO_3.

Was den Wassergehalt dieser Salze betrifft, so liess sich derselbe von dem halbsauren Salze nicht feststellen, ist auch von Schindler nicht angegeben. Das viertelsaure Salz enthält gerade die chemisch gebundenen Molecüle H_2O, während das sechstelsaure Salz ausser den 5 chemisch gebundenen noch ein Molecül Krystallwasser enthält.

5a) 100 ccm 25 % Zinkvitriollösung wurde mit 5 gr Zinkoxyd längere Zeit gekocht, wobei das verdampfte Wasser

von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Das in Wasser Unlösliche wurde abfiltrirt, ausgewaschen und auf einem Thonteller an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab:

0,5345 gr Substanz ergaben:
0,1896 gr Ba SO_4 = 0,0651 gr = 12,17 % SO_3.
0,3674 gr Substanz ergaben:
0,1336 gr Ba SO_4 = 0,045865 gr = 12,48 % SO_3.
0,2600 gr Substanz ergaben:
0,1507 gr = 57,96 % Zn O.
0,4105 gr Substanz ergaben:
0,2414 gr = 58,56 % Zn O.

1,0317 gr Substanz ergaben im Luftbade bis 185° 0,2063 gr Verlust = 20 % H_2O, beim längeren Glühen über der Bunsenflamme aber 0,3120 gr Verlust = 30,34 % H_2O. Da das Salz nicht umkrystallisirt werden konnte, so war schwer zu ermitteln, ob ein reines Product vorliege. Nimmt man an, dass dasselbe noch etwas Zinkoxyd enthält, so kommt man mit grosser Wahrscheinlichkeit zu der Formel:

4 Zn O, SO_3, 10 H_2O also viertels Salz.

Berechnet:	Gefunden:
Zn O = 55,48 %	57,96 % u. 58,56 %
SO_3 = 13,7 %	12,17 % u. 12,48 %
H_2O = 30,82 %	30,34 %.

Gerade durch die Wasserbestimmung gewinnt diese Annahme noch sehr an Wahrscheinlichkeit. 3 Molecüle Wasser sind chemisch gebunden, 7 Mol. Krystallwasser. Dem entsprechend entweicht bis 185° nur Krystallwasser (21,5 %), während das chemisch gebundene erst nach längerem Glühen über der Bunsenflamme entweicht.

b) 2 gr dieses Salzes Zn SO_4, 3 Zn $(OH)_2$, 7 H_2O wurden mit 50 ccm Wasser längere Zeit in einem Kolben gekocht, kalt filtrirt und an der Luft getrocknet. Das Filtrat wurde auf 100 ccm aufgefüllt und auf SO_3 und Zn O untersucht:

50 ccm ergaben 0,0217 gr $BaSO_4$ = 0,00745 gr SO_3.
50 ccm ergaben 0,0075 gr Zn O.

In Lösung war also etwas neutrales Sulfat.

Die Analyse des in Wasser Unlöslichen war:
0,6432 gr Substanz ergaben:
0,2805 gr $BaSO_4$ = 0,096287 gr = 14,97 % SO_3.
0,2531 gr Substanz ergaben:
0,1537 gr = 60,73 % Zn O.
0,4917 gr Substanz ergaben:
0,1158 gr Glühverlust = 23,56 % H_2O.

Es ist zwar noch viertelsaures Salz, aber mit nur 7 Molecülen H_2O = Zn SO_4, 3 Zn $(OH)_2$, 4 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
Zn O = 61,13 %	60,73 %
SO_3 = 15,09 %	14,97 %
H_2O = 23,77 %	23,56 %

Athanasesco erhielt dasselbe Salz ebenfalls durch Erhitzen einer 25 % Zinksulfatlösung mit etwas Zinkoxyd auf 160° in schönen sechsseitigen, sehr fettigen Blättchen von grosser Leichtigkeit.

6a) Jetzt wurden 5 gr des obigen Salzes 4 Zn 0, SO_3, 10 H_2O (welches mit No. I bezeichnet sei), mit 100 ccm 25 % Zinksulfatlösung wie oben gekocht, kalt filtrirt und an der Luft getrocknet.

Dieses Salz sei mit No. II bezeichnet.
0,4959 gr Substanz ergaben:
0,2003 gr $BaSO_4$ = 0,068772 gr = 13,87 SO_3.
1,1203 gr Substanz ergaben:
0,4444 gr $BaSO_4$ = 0,152567 gr = 13,62 % SO_3.
0,4070 gr Substanz ergaben:
0,2383 gr = 58,43 % Zn 0.
1,0293 gr Substanz ergaben:
0,2913 gr Glühverlust = 28,3 % H_2O.

Es hat sich also nicht weiter verändert und scheint noch immer mit etwas Zn 0 verunreinigt zu sein.

b) 2 gr No. II wurden in einem Kolben mit 50 ccm Wasser gekocht. In Lösung ging etwas Zinksulfat (neutrales).

Das in Wasser Unlösliche wies wiederum dieselbe Zusammensetzung 4 Zn O, SO_3, 7 H_2O wie das aus No. I erhaltene nach.

0,2920 gr Substanz ergaben:
0,1221 Ba SO_4 = 0,0419 gr = 14,35 % SO_3.
0,2030 gr Substanz ergaben:
0,1233 gr = 60,74 % Zn O.
0,4807 gr Substanz ergaben:
0,1112 gr Glühverlust = 22,95 % H_2O.

7a) 5 gr No. II wurden wiederum mit 100 ccm 25 % Zinksulfatlösung gekocht, kalt filtrirt und an der Luft getrocknet.

Die Analyse dieses Salzes No. III wies ungefähr dieselbe Zusammensetzung wie No. I und II nach, schien aber noch nicht völlig trocken zu sein.

0,4193 gr Substanz ergaben:
0,1566 gr Ba SO_4 = 0,053768 gr = 12,83 % SO_3.
0,5692 gr Substanz ergaben:
0,3020 gr = 53,06 % Zn O.
1,0232 gr Substanz ergaben:
0,3506 gr Glühverlust = 34,26 % H_2O.
(bei 190° getrocknet 0,2561 = 25,03).

Das Salz enthält also etwas zu viel Wasser; doch stimmt das Verhältniss von Schwefelsäureanhydrit Zu Zinkoxyd ganz gut mit dem früheren überein.

b) 2 gr No. III wurden ebenfalls mit 50 ccm Wasser gekocht und wieder resultirte das viertelsaure Salz mit nur 7 Mol. Wasser.

0,3490 gr Substanz ergaben:
0,1459 gr Ba SO_4 = 0,050094 gr = 14,35 % SO_3.
0,6765 gr Substanz ergaben:
0,4129 gr = 61,03 % Zn O.

0,4081 gr Substanz ergaben:
0,0970 gr Glühverlust = 23,78 % H_2O.

8a) 5 gr No. III wurden nochmals mit 100 ccm 25 % Zinksulfatlösung gekocht, doch wich das Resultat von den früheren insofern ab, als sofort das viertelsaure Salz mit 7 Mol. Wasser erhalten wurde.

Die Analyse dieses Salzes No. IV ergab folgendes:
0,4110 Substanz ergaben:
0,1819 gr Ba SO_4 = 0,0625 gr = 15,21 % SO_3.
0,3044 gr Substanz ergaben:
0,1911 gr = 60,78 % Zn O.
0,7565 gr Substanz ergaben:
0,1788 gr Glühverlust = 23,63 % H_2O.

b) 2 gr No. IV wurden mit 50 ccm Wasser gekocht.

Die Analyse des in Wasser Unlöslichen ergab:
0,1928 gr Substanz ergaben:
0,1263 gr = 65,51 % Zn O.
0,3057 gr Substanz ergaben:
0,1332 gr Ba SO_4 = 0,045734 gr = 14,96 % SO_3.
0,5803 gr Substanz ergaben:
0,1138 gr Glühverlust = 19,61 % H_2O.

Es entspricht dies der Formel:

$$Zn\ SO_4,\ 3\ Zn\ (OH)_2,\ 2\ H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
Zn O = 65,59 %	65,51 %
SO_3 = 15,19 %	14,96 %
H_2O = 19,22 %	19,61 %.

Betrachten wir noch einmal die erhaltenen Resultate, so finden wir, dass sich das Verhältniss von Zinkoxyd zu Schwefelsäureanhydrit gar nicht geändert hat und der Unterschied nur in dem verschiedenen Wassergehalte liegt.

9. Neutrales Zinksulfat (Zn SO_4, 7 H_2O) wurde mit etwas Wasser angerührt, etwas festes Ammoniumcarbonat hinzugefügt und so 5—6 Monate stehen gelassen. Die erhaltenen Krystalle wurden mit etwas Wasser abgespült und der Analyse

unterworfen. Diese ergab, dass sich das Zinksulfat gar nicht verändert hatte, denn

0,7750 gr Substanz ergaben:

0,5240 gr Ba SO_4 = 0,214219 gr = 27,64 % SO_3.

(Neutrales Zinksulfat = 27,87 % SO_3).

0,7494 gr Substanz ergaben:

0,2088 gr = 28,27 % Zn O.

(Neutrales Zinksulfat = 28,21 % Zn O).

Ammoniak konnte bei der Prüfung mit Kalilauge und Lakmuspapier nicht nachgewiesen werden.

10. Durch Zufall erhielt ich jedoch ein Zinkammoniumsulfat, welches sich von selbst gebildet hatte. Im Aborte des Künstlervereins zu Hannover war nämlich eine Gasflamme angebracht, deren Schirm sich in ein Rohr verjüngte, das umgebogen gerade über einem Zinkkasten mündete. Als man letzteren nach Jahren fortnahm, fanden sich am Boden schöne grosse Krystalle, die von mir untersucht wurden und ein Salz von der Zusammensetzung Zn SO_4, $(NH_4)_2$ SO_4, 6 H_2O ergaben.

Die Schwefelsäure war jedenfalls durch Verbrennung und Oxydation des im Gase enthaltenen Schwefels gebildet, das Ammoniak und das Wasser aus der Luft aufgenommen.

Analyse:

0,6025 gr Substanz ergaben:

0,7003 gr Ba SO_4 = 0,240413 gr = 39,9 % SO_3.

0,6007 gr Substanz ergaben:

0,6971 gr Ba SO_4 = 0,2393 gr = 39,84 % SO_3.

0,8211 gr Substanz ergaben:

0,1649 gr = 20,08 % Zn O.

0,4968 gr Substanz verbrauchten:

24,8 ccm $^1/_{10}$ Normal HCl = 0,0416 gr = 8,49 % NH_3.

Die Ammoniakbestimmung geschah mittelst Destillation unter Zusatz von Magnesia, Einleiten des Ammoniakgases in Normalsäure und Zurücktitriren mit Normalkali.

1,7139 gr Substanz ergaben bei 215° 0,4622 gr Gewichtsverlust = 26,97 % H_2O.

Dies ergiebt die Formel:

$$Zn\ SO_4,\ (NH_4)_2\ SO_4,\ 6\ H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
$SO_3 = 39{,}9\ \%$	$39{,}9\ \%$ u. $39{,}84\ \%$
$Zn\ O = 20{,}19\ \%$	$20{,}08\ \%$
$NH_3 = 8{,}48\ \%$	$8{,}49\ \%$
H_2O (Krystallwasser) $26{,}94\ \%$	$26{,}97\ \%$
H_2O (chemisch gebunden) $4{,}49\ \%$	—

Werfen wir noch einen Blick auf die Resultate dieser Versuchsreihe zurück, so ist es besonders interessant, wie bei stärkerem Glühen von Zinksulfat mit dem Wasser auch die Schwefelsäure nach ganz bestimmten Mengen fortgeht. Beim viertelstündigen Glühen im Hempelofen resultirte hauptsächlich halbsaures Salz $2\ Zn\ O,\ SO_3$ neben einer geringen Menge von vierfach basischen Salz $Zn\ SO_4,\ 3\ Zn\ (OH)_2$, welches sich aber schon in ganz beträchtlichen Mengen bildete, als das Glühen auf eine halbe Stunde ausgedehnt wurde. In der höheren Temperatur des Gebläses wurde nach $^1/_4$ Stunde schon sechstelsaures Salz $Zn\ SO_4,\ 5\ Zn\ (OH)_2,\ H_2O$ erhalten. Durch das Kochen von Zinksulfatlösung mit Zinkoxyd wurde vierfach basisches Salz mit 10 Molecülen H_2O erhalten, welches mit H_2O gekocht 3 Molecüle Wasser abgab. Dieses Salz mit 7 H_2O wurde auch durch wiederholtes Kochen des ersten Salzes mit Zinksulfatlösung erhalten, verlor dann aber mit Wasser gekocht noch 2 Molecüle H_2O.

Es giebt also vierfach basisches Zinksulfat mit den verschiedensten Mengen Wasser, denn ich erhielt:

$$4\ Zn\ O,\ SO_3,\ 3\ H_2O.$$
$$4\ Zn\ O,\ SO_3,\ 10\ H_2O.$$
$$4\ Zn\ O,\ SO_3,\ 7\ H_2O.$$
$$4\ Zn\ O,\ SO_3,\ 5\ H_2O.$$

Schindler und Kühne erhielten sogar:

$$4\ Zn\ O,\ SO_3,\ 2\ H_2O.$$

Die basischen Zinknitrate.

Schindler*) giebt an, dass es zwei basische salpetersaure Zinksalze gebe, keins aber durch Digestion des neutralen Salzes mit Zinkoxyd entstehe.

Schmilzt man nach ihm salpetersaures Zinkoxyd, so geht viel Salpetersäure weg, und man erhält ein klares Liquidum, welches nach dem Erkalten erstarrt. Es scheint ein basisches Salz zu sein; es wurde nicht analysirt. Mit Wasser behandelt, lässt es ein schneeweisses Pulver ungelöst, welches gelb wird, wenn die Schmelzhitze zu weit ging. Wird dasselbe mit einer Lösung von neutralen Salz digerirt, so quillt es auf und wird schneeweiss. Es ist ein basisches Salz 4 Zn O,N_2O_5, 2 H_2O. Das gelbe Pulver ist ein noch basischeres Salz = 8 Zn O, N_2O_5, 2 H_2O. Wie die relativen Quantitäten von Wasser und Säure bestimmt werden, ist nicht angegeben.

Vogel und Reischauer**) hatten die Bemerkung gemacht, dass die Lösung des neutralen salpetersauren Zinkoxyds, der Verdunstung bei einer, den Siedepunkt des Wassers nicht erreichenden Temperatur, fortwährend Salpetersäure aushauchte und dadurch ein basisches Zinksalz ausschied, welches beim Auswaschen mit Wasser vollständig in Zinkoxyd und neutrales Nitrat zerfiel. Im Verlauf ihrer weiteren Arbeiten kamen dieselben dann noch zu folgenden Resultaten: Wird eine neutrale Lösung von salpetersauren Zinkoxyd bei einer Temperatur zwischen 90° und 100° (im mit Wasser geheizten Sandbade) dem Verdunsten überlassen, so beginnt, wenn die Eindampfung bis zur Siedhitze gediehen ist, sich ein wolliges Gewebe feiner Krystallfäden auszuscheiden, während fortwährend Salpetersäure neben Wasser entweicht. Beim Waschen mit Wasser, um die Mutterlauge zu entfernen, werden die Krystallfäden, die vorher vollkommen durchsichtig erschienen, matt und opac, was offenbar auf eine Zerlegung durch Wasser deutet. Vogel und

*) Berzelius Jahresbericht 12, 149.

**) Neues Jahrbuch für Pharm. 11, 137.

Reischauer nehmen hierfür die Zusammensetzung 9 Zn O, N_2O_5 an. Dieselben hatten ferner die Darstellungsweise des $^1/_8$ salpetersauren Zinkoxyds, welches Schindler durch Erhitzen des neutralen Salzes, bis eine gewisse Menge der Säure verjagt war, und Behandeln mit Wasser erhalten haben will, nicht für sehr wahrscheinlich.

Durch längeres Erhitzen des neutralen Salzes bis zum Sieden lassen sich jedenfalls verschiedene basische Salze je nach der Dauer der Erhitzung erhalten.

Ordway*) beschreibt 4 Zn O, 3 N_2O_5, 3 H_2O; Grouvelle**) 8 Zn O, N_2O_5, 4 H_2O.

Bertels***) erhielt durch Behandeln von Salpetersäure mit einem beträchtlichen Ueberschusse von reinem Zink das basische Salz Zn $(NO_3)_2$, 5 Zn $(OH)_2$, 3 H_2O. Derselbe konnte das von Ordway beschriebene Salz nicht erhalten, dagegen: 4 Zn $(NO_3)_2$, 3 Zn $(OH)_2$, 11 H_2O.

H. L. Wells†) erhielt durch Sättigen einer heissen concentrirten Zinknitratlösung mit Zinkoxyd 2 Zn O, N_2O_5, 3 H_2O in dünnen Prismen, welche im trocknen Zustande wie Baumwolle erschienen und sich anfühlten. Es wird durch Wasser sowohl als auch durch Alkohol zersetzt.

Ein anderes basisches Salz 5 Zn O, N_2O_5, $5^1/_2$ H_2O wird nach Habermann††) durch Fällen von Zinknitrat mit einer ungenügenden Menge Ammoniak erhalten und bildet ein weisses deutlich krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser unlöslich, in heissem etwas löslich ist.

*) Gerhardt. J. Pharm. (3) 12, 61.

**) Ann. Chim. phys. 19. 137.

***) Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium von Hilger S. 11.

†) Amer. Chem. J. 9, 304.

††) Monatsh. für Chem. 5, 432.

Folgende Versuche wurden über das Verhalten des Zinknitrates analog dem Zinksulfat ausgeführt.

1. Neutrales Zinknitrat

($Zn(NO_3)_2$ 6 H_2O)

wurde mit etwas Wasser angerührt, etwas festes Ammoniumcarbonat hinzugefügt und 5—6 Monate in einer Krystallirschale stehen gelassen. Die zerflossene Masse wurde dann unter einem Exsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Von den Krystallen wurde eine Zinkoxydbestimmung gemacht:

0,4717 gr Substanz ergaben 0,1253 gr = 26,56 % Zn O.

(Neutrales Zn $(NO_3)_2$, 6 H_2O = 27,27 % Zn O).

Ammoniak konnte mit Kalilauge und Lakmuspapier nicht nachgewiesen werden. Somit hat sich also das Zinknitrat gar nicht verändert. Der geringe Mindergehalt an Zn O erklärt sich dadurch, dass das Zinknitrat sehr hygroskopisch ist.

2. 100 ccm 25 % Zinknitratlösung wurden mit 5 gr Zinkoxyd $2^1/_2$ Stunden gekocht. Der Niederschlag wurde heiss abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

No. I. 0,5393 gr Substanz ergaben:

0,4518 gr = 83,87 % Zn O.

Die Salpetersäurebestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass ich dieselbe mit nascirendem Wasserstoff zu Ammoniak reducirte, dieses in Normalsäure auffing, und dann mit Normalkalilauge zurücktitrirte. 0,5824 gr Substanz verbrauchten 2,2 ccm $^1/_{10}$ HCl = 0,01188 gr = 2,04 % N_2O_5. 0,5449 gr Substanz verbrauchten 1,9 ccm $^1/_{10}$ HCl = 0,01026 gr = 1,88 % N_2O_5. Hierfür eine Formel aufzustellen, war mir nicht möglich.

3. 5 gr dieses Salzes No. I wurden mit 100 ccm 25 % Zinknitratlösung gekocht.

Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

No. II. 0,8777 gr Substanz ergaben:
(nur geglüht) 0,6117 gr = 69,65 % Zn O.
0,3024 gr Substanz verbrauchte:
13,6 ccm $^1/_{10}$ HCl = 0,07344 gr = 24,29 % N_2O_5.
0,2364 gr Substanz verbrauchten:
10,6 ccm $^1/_{10}$ HCl = 0,05724 gr = 24,21 % N_2O_5.
H_2O konnte nicht direct bestimmt werden.
Annähernd kommt man zur Formel:

$$Zn\ NO_3,\ Zn\ (OH)_2.$$

Berechnet:	Gefunden:
Zn O = 68,64 %	69,65 %
N_2O_5 = 23,73 %	24,29 % u. 24,21 %.
H_2O = 7,63 %.	—

4. 5 gr dieses Salzes No. II wurden mit 100 ccm 25 % Zinknitratlösung gekocht, der Niederschlag wie oben behandelt.
No. III. 0,5795 gr Substanz ergaben:
0,3975 = 68,49 % Zn O.
0,2412 gr Substanz verbrauchten:
10,25 ccm $^1/_{10}$ HCl = 22,93 % N_2O_5.
Das Salz hat sich also nicht verändert, vielmehr ist der Zinkoxydgehalt jetzt fast völlig der Formel entsprechend.

5a) 5 gr des Salzes No. III wurden mit 100 ccm 25 % Zinknitratlösung gekocht.
No. IV. 0,3306 gr Substanz ergaben:
0,2263 gr = 68,45 % Zn O.
0,4308 gr Substanz verbrauchten:
19,1 ccm $^1/_{10}$ HCl = 0,10314 gr = 23,94 % N_2O_5.
0,2069 gr Substanz verbrauchten:
8,55 ccm $^1/_{10}$ HCl = 0,04617 gr = 22,33 % N_2O_5.
Das Salz blieb also constant in seiner Zusammensetzung $Zn\ (NO_3)_2,\ Zn\ (OH)_2$.

b) 2 gr dieses Salzes wurden mit 50 ccm Wasser längere Zeit in einem Kochkolben gekocht, abfiltrirt und getrocknet.
0,3393 gr Substanz ergaben:
0,3184 gr = 94,12 % Zn O.

Salpetersäure war nur in Spuren noch vorhanden. (Prüfung mit conc. Schwefelsäure und Eisenvitriollösung). Das Salz $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$ ist also sehr wenig beständig, da es schon durch Wasser so vollständig zersetzt wird.

Die in Vorstehendem mitgetheilten Versuche zeigen wiederum, in wie mannigfachen Verhältnissen ein neutrales Zinksalz und Zinkhydroxyd zusammentreten können, ohne dass die Berechtigung vorliegt, die angegebenen Formeln als Constitutionsformeln anzusehen.

Besonders bei den Carbonaten muss man in dieser Hinsicht mit der grössten Vorsicht vorgehen. Schon Rose*) sagt hierüber:

„Das die meisten der Niederschläge von Zinksulfat mittelst kohlensaurem Alkali nicht aus eigenthümlichen Verbindungen bestehen, sondern aus Mengungen mehrerer ergab bei den meisten die mikroskopische Untersuchung. Man konnte in ihnen deutlich Körper verschiedenen Ansehens unterscheiden, zuweilen selbst von dreierlei Art. Jedoch wird es kaum Jemandem möglich sein, eine mechanische Trennung vorzunehmen, und deshalb werden wir wohl nur auf Vermuthungen angewiesen bleiben."

Nur bei kalter Fällung scheint sich eine ziemlich constant zusammengesetzte Verbindung zu bilden, während bei heisser Fällung sich der Einfluss des Wassers als chemischen Agens stark geltend macht, indem dasselbe Kohlensäure austreibt und so nach Dauer des Erhitzens die verschiedensten Verbindungen entstehen können.

Auch bei den Sulfaten ist es schwer, von bestimmten Salzen zu reden.

Lässt man z. B. halbschwefelsaures Zinkoxyd bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so entsteht vierfach basisches Sulfat, während durch Verdünnung einer concentrirten Lösung

*) Popp. Ann. 85, 134.

achtelsaures Sulfat entsteht. Ebenso merkwürdig ist der verschiedene Wassergehalt des vierfach basischen Salzes, welcher in nicht weniger als fünf verschiedenen Modificationen erhalten wurde.

Bei dem Kochen von neutralem Zinknitrat mit Zinkoxyd ergab sich ein Salz, welches mit Zinknitratlösung gekocht seine Constitution nicht veränderte, aber beim Kochen mit einer geringen Menge Wasser sofort in Zinkoxyd und neutrales Salz zerfiel. Bei so geringer Beständigkeit erscheint es aber sehr gewagt, von einer bestimmten Verbindung zu sprechen. Auch die sonst dargestellten Nitrate werden fast sämmtlich durch Wasser sofort zersetzt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Hofrath Dr. Hilger in Erlangen auf dessen Veranlassung ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für das stets bewiesene, freundliche Entgegenkommen sowie seine mir bei Ausführung dieser Arbeit ertheilte Unterstützung mit Rath und That meinen innigsten Dank auszusprechen.

Rud. Moll.